

Fénystabilizálás, színezés, antisztatizálás, antibakteriális adalékok

Az adalékok a műanyag termékek fontos összetevői. A HALS fénystabilizátorok, a nikkel- és króm-titánsárga pigmentek már régóta ismertek, de a nanoszénszállakat tartalmazó mesterkeverékek és az antibakteriális adalékok igazi újdonságoknak számítanak.

Tárgyszavak: pigmentek; nanoszénszál; mesterkeverék; antisztatikus; antibakteriális; fénystabilizátor.

Fénystabilizálás és kölcsönhatások

A HALS fénystabilizátorok az elsődleges funkciójuk, a fényvédelem mellett másodlagos hatásokat is okozhatnak. A felhasználó gyakran nem is gondol arra, hogy a fénystabilizátor jó megválasztásával annak „pozitív mellékhatásait” is hasznosítani tudja.

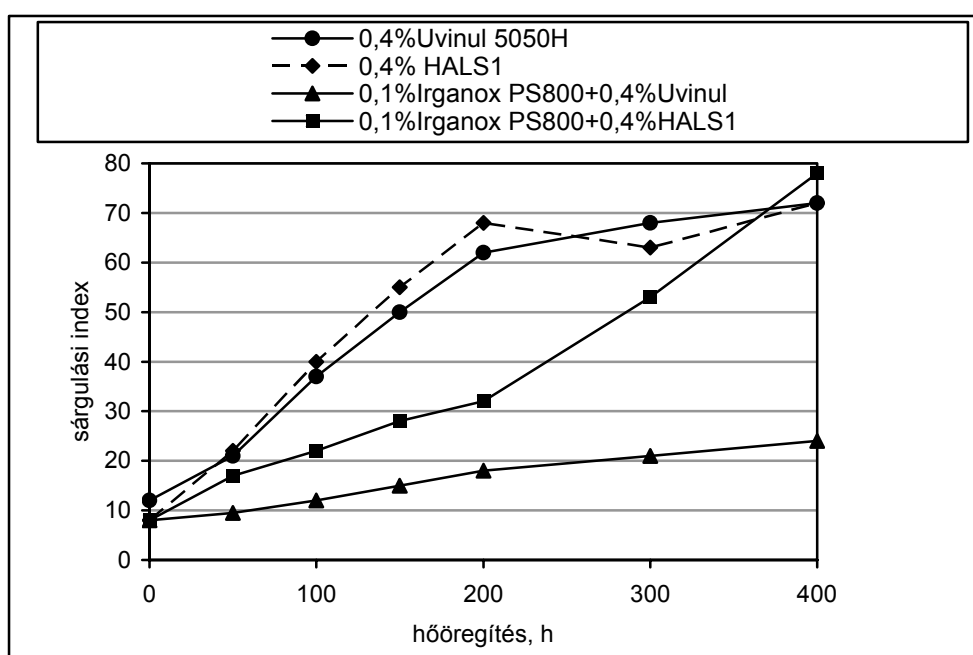
A HALS fénystabilizátorok aktív ágense az amin oxidált származéka, a nitroxilgyök, amely sztérikus árnyékoló hatása révén képes a polimerek bomlását meggátolni. Megfigyelték, hogy *savnyomok jelenlétében a HALS vegyületek hatékonysága csökken*. Ennek oka, hogy a keletkező nitroxilcsoportok a savas közegben jelen lévő protonokkal tovább reagálnak, és ezzel a védőhatást kifejtő nitroxilgyökök koncentrációja csökken.

A HALS típusú fénystabilizátorok választéka *új oligomerrel*, a **BASF AG Uvinul 5050 H** termékével bővült. Oxidációs vizsgálatokat végeztek annak igazolására, hogy az újfajta sztérikusan gátolt amin fénystabilizátor sav jelenlétében sem veszíti el oxidációs képességét. Az összehasonlításhoz a *savnyomokra érzékeny HALS-1 stabilizátort* használták.

A szerves vegyületek oxidációját *ciklovoltametriásan* vizsgálják: ennek során a vegyület oldatára feszültséget adnak, és a feszültség függvényében mérik a fellépő áramerősséget. Oxidáció esetén pozitív töltésű áram tapasztalható, a redukció pedig fordított irányú, negatív áramot jelez. A vizsgálat során a feszültség egy fordulópontig nő (általában az oldószer bomlásáig) és végül egy második pontig a nulla értéken áthaladva csökken. Az acetonitriles közegben felvett áramerősség–feszültség görbék a két stabilizátor esetében hasonló lefutásúak voltak, azzal a különbséggel, hogy az *Uvinul 5050 H-nál* az irreverzibilis oxidációt jelző változás már 2,3 V-nál, a HALS-1-nél pedig 2,5 V-nál lépett fel. *Savas közegben azonban már jóval nagyobb különbségeket észleltek a két HALS vegyület oxidálhatósága között.* Az Uvinul 5050 H oxidációs jele

savas közegben ugyan kismértékben mérséklődött a savmentes állapotban mért értékekhez képest, az oxidáció azonban markánsan $\sim 2,3V$ -nál egyértelműen tapasztalható volt. A HALS 1 stabilizátor esetében azonban – az eddigi tapasztalatoknak megfelelően – az oxidációra utaló áramerősség-változás egyáltalán nem volt megfigyelhető. Ezek az eredmények összhangban vannak a gyakorlati alkalmazás során tapasztaltakkal, nevezetesen, amikor a hagyományos HALS vegyületekkel stabilizált agrárfóliák alkalmazásuk során agresszív kén-dioxid gázokból képződő kénsavas közeg hatására tönkremennek.

A savas hatás nem csak a környezetből származhat, hanem képződhet a polimerből, pl. PVC esetében, vagy segédanyagokból. Ez utóbbit modellezték az összehasonlítható HALS vegyületek és kéntartalmú antioxidáns (Irganox PS 800) kölcsönhatásának vizsgálatával. Az 1. ábrán láthatók a PP blokk-kopolimer minták 149 °C-on végzett hőregítési vizsgálatainak eredményei.



1. ábra Különböző stabilizátortartalmú PP minták hőregítése 149 °C-on

A vizsgált HALS stabilizátorok oxidációs mechanizmusuknak megfelelően eltérő mértékben befolyásolták a kéntartalmú antioxidáns hőstabilizáló hatását. Az Uvinul 5050 H negatív hatást nem fejtett ki, a HALS 1 jelenlétében viszont az Irganox fokozatosan elvesztette a sárgulást gátló hatását.

Az új Uvinul 5050 H fénystabilizátor a streccs- és zsugorfóliák tárolás utáni hegeszthetőségét is kedvezően befolyásolja, és ezzel a korábbi HALS vegyületek okozta problémákat meg lehet szüntetni. Az oligomer kiválóan oldódik a poliolefinekben, ezért kevésbé befolyásolja a fólia felületi tulajdonságait, ami kisebb hegesztési hőmérsékletet és ezzel együtt gyorsabb csomagolási sebességet eredményez.

Az Uvinul 5050 H előnyös továbbá a metallocénes PE-LLD feldolgozását segítő fluorelasztomerek jelenlétében is.

Nikkel- és króm-titánsárga pigmentek alkalmazása

A nikkel-titánsárga és a króm-titánsárga pigmentek felhasználása az utóbbi évtizedben folyamatosan emelkedett. A sárga ugyanis attraktív, meleg, igen kedvelt szín; árnyalatai a friss citrom színétől a meleg okker tónusáig gazdag választékot kínálnak. *Ezen pigmenteket jelenleg 10 gyártó (Németország, Japán, USA) állítja elő, évente kb. 25 000–30 000 tonna mennyiségben.*

A nikkel- és króm-titánsárga pigmentek a komplex anorganikus színezőanyagokhoz tartoznak, felépítésük a titán-dioxid rutilszerkezetéből vezethető le. A titán-dioxid rutilszerkezete befogadja a Ni(II)-oxidot vagy a Cr(III)-oxidot, illetve az Sb(V)-oxidot, mint színező komponenseket. A rácsba beépülő fém-oxidok elveszítik eredeti kémiai, fizikai és fiziológiai tulajdonságukat, mivel többé már nem önálló vegyületként, hanem a rutilrács részeként funkcionálnak. Az ily módon keletkező pigmentek teljesen más kémiai vegyületek, amelyeknek jellegét főleg a befogadó rács, nevezetesen a rutilrács határozza meg.

A rutilpigmenteket metatitánsav, Sb(III)-oxid, Ni-karbonát, illetve Cr(III)-vegyületek 1100–1300 °C-on, oxigén jelenlétében történő hevítése során nyerik. Az ily módon előállított króm-titánsárga pigmentek Cr(VI)-tartalma igen csekély, nem éri el az 1 ppm-et.

A rutilpigmentek gyakorlatilag oldhatatlanok. 10 g/l koncentrációjú vizes szuszpenzióból 2 órán át tartó keverést követően, atomabszorpciós-spektrográfias módszerrel a szűrletben kimutatható Ni, Cr, illetve Sb mennyisége 0,01 mg/l alatti érték volt. A króm-titánsárga pigmentek DIN szabvány szerint végzett savas extrakciós vizsgálatában a savval oldható Cr(III)-vegyületekre 0,0012%-ot, míg az Sb-vegyületek esetében 0,0018% mennyiséget mértek. A második extrakció után a Cr- és az Sb-vegyületek savas oldhatósága 0,0001% alá csökkent.

A színezőanyagok palettáján a rutilpigmentek rangos helyet foglalnak el, amit kimagasló fény- és kitérő hőmérséklettűrő képességüknek, valamint kiváló vegyszer- és időjárás-állóságuknak köszönhetnek. *A rutilpigmentek 50%-át használja fel a műanyagipar, 35%-a a festékiparban nyer alkalmazást, 10%-ot hasznosítanak a fogtechnikában, valamint kerámiák színezésére, míg 5%-át építőanyagok színezéséhez alkalmazzák.*

A rutilpigmentek nagy, 300 °C fölötti hőállósága tette lehetővé, hogy a tömegműanyagokon kívül a műszaki műanyagokban, szerkezetekben és műanyag keverékekben is alkalmazzák őket. Előnyös továbbá vetemedésgátló hatásuk, amelyet különösen nagy méretű fröccstermékek, például rekeszek, ládák színezésénél lehet kihasználni.

Ezeknek a sárga pigmenteknek az alkalmazhatóságát igen szigorúan felülvizsgálták. Az OECD kezdeményezésére az **ICCA (International Council of Chemical Associations)** világszerte tanulmányozta és felbecsülte felhasználási kockázatukat a High-Production-Volumen-Program keretén belül. *Az OECD szakemberei egységesen megállapították, hogy a nikkel-titánsárga és a króm-titánsárga pigmentek mind toxiko-*

lógiailag, mind ökológiailag egyaránt ártalmatlanok. Ezt az értékelést majd az új, vegyi anyagokról szóló EU törvényalkotásában (REACH) is figyelembe veszik majd.

A rutilpigmentek világszerte megfelelnek az élelmiszerekkel bármilyen formában érintkezésbe kerülő, közszükségleti cikkek gyártásához felhasznált színezőanyagokkal szemben támasztott követelményeknek. A rutilpigmentek bevizsgált mutatói kielégítik a német **BfR (Bundesinstitut für Risikobewertungen**, korábban BgVV), IX. számú ajánlását, valamint az AP 89 európai határozatban és az EN 71 szabvány 3. részében az európai gyermekjátékok forgalmazási feltételeit.

A migráció veszélyét a rutilpigmentek oldhatatlansága zárja ki. Nyolcféle, 1% króm-titán-sárga pigmentet tartalmazó műanyagból (*Ultramid 53, Polyclear T 86, Novolen 1100T, Polystyrene 475 K, Lupolen 6031 M, Polystyrene 144 C, Luran 368 R, Terluran 877*) készült mintalemezen végeztek migrációs vizsgálatokat. A mintákat ún. élelmiszerszimulánsokban, azaz 3%-os ecetsavban, desztillált vízben, 10%-os alkoholban, valamint HB 307 típusú zsírban 10 napig tárolták 40 °C-on, majd megmérték az oldatok fémiontartalmát: Cr-ra a megengedett 0,2 ppb, Sb-re a megengedett 0,25 ppb alatti értéket kaptak. Ugyanezeket a kísérleteket elvégezték 1% nikkeltitánsárga festékkel színezett hatféle műanyag esetében is. Az eredmények hasonlóan kedvezőek, ugyanis az oldatok Ni-tartalma 0,3 ppb, Sb-tartalma 0,25 ppb érték alatti volt.

A rutilpigmentek megfelelnek továbbá a csomagolástechnika területén érvényben lévő EU 94/62/EC és az amerikai CONEG előírásainak, és kielégítik az EU Altauto 2000/53, valamint az EU Elektronik 2003/95 irányelveit is.

A rutilpigmentek évtizedek óta tartó alkalmazásuk alatt nem bizonyultak az egészségre ártalmasnak, érzékenységre utaló esetek sem fordultak elő. *Toxikológiai hatás szempontjából kiterjedt állatkísérleteket végeztek, és ezek is negatívnak bizonyultak.* Jóllehet a rutilpigmentek karcinogén hatásáról speciális tanulmány eddig nem született, mivel a természetben önmagukban nem fordulnak elő, a rák kialakulásának nincsenek meg a feltételei.

A környezetet károsító hatásuk szintén kizárható. Az elvégzett kísérletek adatai szerint halakra, algákra, vízibolhákra veszélytelenek voltak. Mivel anorganikus vegyületek, biológiai bomlás nem jöhet szóba; gyakorlatilag inert anyagok, a szennyvízből mechanikai úton eltávolíthatók.

A rutilpigmentekkel színezett műanyagok újrafeldolgozhatók, deponálhatók; a pigmentek tartós hőstabilitásuknak köszönhetően reciklálás után többször is felhasználhatók. A deponált műanyagoknál nem áll fenn migráció veszélye. A hulladék műanyagok 1000 °C-on történő elégetésekor a rutilpigmentek az égetési maradékban eredeti állapotukban maradnak vissza és gyakorlatilag inertek.

Tartósan antisztatikus mesterkeverék

A **Gabriel-Chemie** az **Electrovac-Gruppe** céggel működik együtt nanoszén-szálalás műanyag keverékek kifejlesztése céljából. Az új keverékek elsősorban antisztatikus tulajdonságaik révén az elektronikai alkatrészek, például számítógépek, mobiltelefonok burkolatai előállítására lennének előnyösek.

A **Gabriel-Chemie** tartósan antisztatikus polietilén, polipropilén, poliamid és további műszaki műanyag keverékeket fejlesztett ki, amelyeket *nanoszénzállal tettek vezetőképpé*. A max. 30% nanoszénzállal tartalmazó mesterkeverékek könnyen diszpergálhatók a polimermátrixban és nagy hőállóságúak. Felületi ellenállásuk igen széles skálán változik, az antisztatikustól a jó villamosan vezetőig. Az említett tulajdonságok biztosításához optimalizálni kellett a nanoszál méretét, geometriáját, a polimerbe bevitt szál mennyiségét, diszpergálhatóságát és a polimer/szál tapadását.

A nanoszénzállak választéka a következő:

- *Buckyballs* – egyedi fullerének, gombolyaghoz hasonló szerkezetűek, 60–70 vagy még több szénatomot tartalmaznak,
- *Single Wall Nano Tubes* (SWNT) – ~1,2 nm átmérőjű „buckyballok” meghosszabbított nanocső szerkezetben,
- *Multi Wall Nano Tube* (MWNT) – több koncentrikus csövecskekerétegből állnak, amelyek átmérője 3–10 nm.

A 80–200 nm átmérőjű szerkezeteket nevezik nanoszálaknak. Ezeket a szálakat a CVD (Chemical Vapour Deposition)-eljárással a hagyományos 5–10 µm átmérőjű szénzállakra viszik fel. A **Gabriel-Chemie** mesterkeverékeiben az **Electrovac** CVD-eljárással előállított nanoszálait használja.

A nanoszénzállak sokféle szerves és szervetlen anyagba diszpergálhatók, aminek következtében javul a vezetőképpesség, a tömegcsökkenés ellenére a végtermékek jobbak a szilárdsági, szívóssági mutatói, valamint a szálak orientálásával még nagyobb szívósság és szilárdsági érték érhető el. A nanoszénzállal erősített műanyag kompozitoknak tehát új alkalmazási lehetőségei nyílnak meg:

- könnyűszerkezetek kialakításánál,
- extrém módon terhelhető szerkezeti építőelemeknél,
- antisztatikus szerelvények és bevonatok előállításánál,
- elektromágneses sugárzás leárnyékolására védőbevonatként (EMI védelem),
- akkumulátorokban felhasznált elektróda, illetve kondenzátor előállításához,
- gázok (pl. hidrogén) tárolására és abszorbeálására,
- katalizátorok vivőanyagaként.

Antibakteriális adalékok

A fertőzések tovaterjedését antibakteriális adalékokkal próbálják megakadályozni. Nagy-Britanniában a kórházakban az MRSA fertőzés okozza a legtöbb gondot. A modern antibiotikumok többségének ellenálló MRSA elleni védekezésre évente 1,5 milliárd EUR-t fordítanak. Ez az összeg már tartalmazza azoknak az antibakteriális anyaggal ellátott törülőkendőknél a költségét is, amelyeket kötelező érvénnyel bevezettek az angliai kórházakban. Ha az antibakteriális anyaggal átitatott kendővel minden nap letörlik a WC-ülőkét, az ajtókilincset és a villanykapcsolókat, a felületükre kerülő baktériumok elpusztíthatók, mielőtt még a felületükön megtapadnának. A Sars korona vírus például 12 napig képes egy bizonyos felületre tapadva életben maradni.

*A fertőzések elleni küzdelemben az antibakteriális adalékkal ellátott műanyagoknak is egyre nagyobb a szerepük. A svéd **Perstorp** kifejlesztette *Polygiene* nevű adalékát, amely sokféle baktérium, többek között a Sars és az MRSA terjedése ellen is hatásos. Az adalék ezüstionokat tartalmaz, amelyek közismerten jó baktériumölők.*

Az adalékot Európa vezető WC-ülőke gyártói már kipróbálták és felvették gyártási programjukba. Terveik szerint évente mintegy 30 ezer tonna *Polygiene*-t tartalmazó hőre keményedő kompaundot használnak majd fel csak ehhez a termékhez.

A milánói Hilton Hotel 400 szobáját, ill. fürdőszobáját is *Polygiene* tartalmú műanyagokból gyártott szerelvényekkel, kiegészítő berendezésekkel látják el.

Az új piaci lehetőségekre mások is felfigyeltek. Az angliai **Addmaster** cég „anti-MRSA mesterkeveréket” fejlesztett ki. A cég *Biomaster* néven különböző antibakteriális adalékokat forgalmaz, amelyek számos műanyagtermékben, például kórházi padlóburkolatokban megtalálhatók. A *Biomaster*-t poliolefinokban, polisztirolokban, poliamidokban és poliészterekben stb. lehet alkalmazni, viszonylag kis, kb. 1%-os koncentrációban.

*Az **Addmaster** 2004-ben mintegy 100 tonna antibakteriális mesterkeveréket forgalmazott és optimista a jövő piaci lehetőségeit illetően.*

Összeállította: Dr. Pásztor Mária és Dr. Orbán Sylvia

Glaser, A.; Schambony, S.: Lichtschutz und mehr. = Kunststoffe, 95. k. 9. sz. 2005. p. 186–190.

Endriss, H.; Fischer, R.: Nickel-und Chromtitangelb – Pigmentklasse mit geringem Risiko. = Kunststoffe, 95. k. 4. sz. 2005. p. 102–105.

Permanent-Antistatik-Masterbatch. = KunststoffTrends, 2005. 1. sz. p. 26–27.

Reade, L.: Warding off disease. = European Plastics News, 31. k. 9. sz. 2004. okt. p. 29.

Két új adalékanyag PP-szálakhoz

A **Ciba Specialty Chemicals** cég két új módosító adalékot kínál PP szálak és nemszőtt textíliák kezelésére. Az *Irgasurf HL 560* hidrofillé teszi a PP szálakat. A belőlük gyártott nemszőtt textil öntömegének nyolcszorosát kitevő vizet képes felvenni. Az adalék emellett antisztatikus hatású, csökkenti a súrlódást. Az ilyen szálakból gyártott pelenkák lágyak, viselésük kellemes.

Az *Irgarec CR* peroxidmentes módosító (kémiai összetétele szerint térben gátolt hidroxilaminészter koncentrátuma polimerben eloszlatva), amely elősegíti a kis folyási számú PP irányított degradálását kis molekulatömegű, nagy folyóképességű polimerré. Szálgyártáshoz pl. egy 20 g/10 min folyási számú PP 35 g/10 min MFI-értékű alakítható, vagy a szálhulladékból ömledékfúváshoz is használható alapanyag készíthető vele. Alkalmas arra is, hogy reaktív extrúzióban polietilént térhálósítsanak vagy ojtssanak általa.

Plastics Technology, 51. k. 4. sz. 2005. p. 35.

P. K.-né